

PCT
WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 8/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/11475 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. August 1991 (08.08.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/02322 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Dezember 1990 (28.12.90)		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, PL, SE (europäisches Patent), SU, US.
(30) Prioritätsdaten: P 40 02 417.2 27. Januar 1990 (27.01.90) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ALTENBACH, Klaus [DE/DE]; In den Eichen 27, D-6237 Liederbach (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).
(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF NON-AQUEOUS RESORCIN-FORMALDEHYDE CONDENSATION PRODUCTS WITH LOW AVERAGE MOLECULAR WEIGHTS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERFREIEN RESORCIN-FORMALDEHYD-KONDENSATIONSPRODUKTEN MIT NIEDRIGEN MITTLEREN MOLEKULARGEWEICHTEN		
(57) Abstract <p>Production of non-aqueous resorcin-formaldehyde condensation products with low average molecular weights containing no undesirable proportions of free resorcin by the acid-catalytic condensation of resorcin with formaldehyde or a formaldehyde derivative at high temperatures in an inert organic solvent with the azeotropic, distillative separation of the reaction water, whereby the reaction takes place in an apolar solvent which is not miscible with water in which resorcin dissolves readily but the resorcin-formaldehyde condensation product dissolves only with difficulty and is specifically heavier than the solvent or reactant solution so that two fluid phases are formed, the lower of which consists of molten condensation product. The solvent is preferably fed back in the circuit from the water separator into the reactant solution through the lower phase and the condensation product is extracted from the lower phase. It may be freed of undesired resorcin contents by subsequent further solvent extraction. Use for condensation products as adhesion promoters in technical rubber articles containing steel or textile cords or for the production of waterproof wood glue and textile impregnants.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Herstellung von wasserfreien Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit niedrigen mittleren Molekulargewichten, die keine störenden Anteile an freiem Resorcin enthalten, durch säurekatalysierte Kondensation von Resorcin mit Formaldehyd oder einem Formaldehydderivat bei erhöhter Temperatur in einem inerten, organischen Lösungsmittel unter azeotroper, destillativer Auskreisung des Reaktionswassers, wobei die Umsetzung in einem unpolaren, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel durchgeführt wird, in welchem Resorcin gut löslich, das Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt aber schwer löslich und spezifisch schwerer als das Lösungsmittel bzw. die Reaktantenlösung ist, so daß sich zwei flüssige Phasen bilden, deren untere aus geschmolzenem Kondensationsprodukt besteht. Das Lösungsmittel wird vorzugsweise im Kreislauf aus dem Wassersabscheider unter Durchleiten durch die untere Phase in die Reaktantenlösung zurückgeführt und das Kondensationsprodukt der unteren Phase entnommen. Es kann durch nachfolgende weitere Lösungsmittlextraktion von störenden Resorcinanteilen befreit werden. Verwendung der Kondensationsprodukte als Haftungspromotoren in Stahlcord oder Textilcord enthaltenden technischen Gummiartikeln, ferner zur Herstellung von wasserfestem Holzleim und von Textilprägnierungsmitteln.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Beschreibung

1

Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit niedrigen mittleren Molekulargewichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit niedrigen mittleren Molekulargewichten, die keine störenden Anteile an freiem Resorcin enthalten, sowie die vorteilhafte Verwendung der Kondensationsprodukte als Zwischenprodukte, insbesondere als Haftungspromotoren bei der Herstellung von Stahlcord oder Textilcord als Festigkeitsträger enthaltenden technischen Gummiartikeln.

5

10 Bei der Herstellung von technischen Gummiartikeln ist, bekanntlich die Verwendung von Resorcin sowie von Resorcin-Aldehydharzen zur Erzielung einer guten Haftung des Kautschuks an Festigkeitsträgern, wie z.B. Textilfaser geweben oder Stahlcord, Stand der Technik, der

15 u.a. Gegenstand einer Reihe von Patentschriften (DE-PS 1301475, DE-OS 1720129, DE-PS 1470979) ist. Demzufolge sind Resorcin und daraus hergestellte Kondensate mit Aldehyden wertvolle Haftvermittler zur Erzielung verbesserter Haftungseigenschaften des Kautschuks gegenüber den

20 vorgenannten Festigkeitsträgern in daraus gefertigten Verbundvulkanisaten. Als solche sind insbesondere z.B. stahlgewebe- oder textilgewebeverstärkte Fahrzeugreifen, Gummischläuche, Treibriemen und Förderbänder zu nennen. Kondensationsprodukte auf Resorcinbasis finden ferner

25 Verwendung zur Herstellung von Holzleimen für hohe Witterungsbeanspruchung sowie zur Textilimprägnierung.

30 Man unterscheidet bei den Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten (auch Resorcin-Vorkondensate genannt) grundsätzlich zwischen Festprodukten und wässrigen

Lösungen. Erstere eignen sich z.B. zur Anwendung als Haftvermittler in Gummimischungen für das Direkthaltverfahren, während letztere hauptsächlich zur Herstellung von sog. Dip-Lösungen für die 5 Textilimprägnierung verwendet werden. Insbesondere beim Einsatz von Vorkondensaten als Ersatz des freien Resorcins in vulkanisierbaren Kautschukmischungen sollte ein niedriges mittleres Molekulargewicht und damit gute Vernetzungsfähigkeit gegeben sein.

10

Es sind zahlreiche Herstellungsvarianten für Phenolharze für die unterschiedlichen Verwendungszwecke bekannt. Grundsätzlich unterscheidet man bei der Kondensation von Phenolen, zu denen auch Resorcin zählt, mit Formaldehyd 15 sauer (A) oder alkalisch (B) katalysierte Reaktionen, die zu völlig unterschiedlichen Produkten führen:

A. Bei Anwesenheit starker Säuren als Katalysator entstehen 20 in Abhängigkeit von weiteren Reaktionsbedingungen mehr oder weniger stark vernetzte Strukturen mit Methylenbrücken zwischen den aromatischen Kernen. Diese Produkte werden als Novolake bezeichnet. Mit einem Überschuß an Formaldehyd entstehen ausgehärtete, 25 dreidimensional vernetzte Produkte (Resite), die weder schmelzbar noch löslich sind. Man stellt daher die Phenol-Formaldehyd-Novolake in der Regel mit einem Unterschuß an Formaldehyd her, um so zunächst thermoplastisches Verhalten zu erzielen, und nach der jeweiligen Anwendung mit weiterem Formaldehyd (bzw. 30 formaldehydabspaltenden Verbindungen) zu vernetzen.

B. Im wäßrig-alkalischen Medium dagegen werden neben den 35 Methylenbrücken auch reaktive Stellen wie Hydroxymethyl- oder Dimethylenäther-Gruppen gebildet. Diese als Resole bezeichneten Produkte können durch nachträgliche Zugabe von Säuren oder auch lediglich durch Temperaturerhöhung weiterreagieren und vernetzen.

Die Reaktion der Phenole mit Formaldehyd erfolgt in aller Regel in homogener flüssiger Phase mit einem mehr oder weniger hohen Wasserzusatz. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes des unsubstituierten einwertigen Phenols kann mit letzterem die Reaktion auch ohne Wasserzusatz in der Schmelze erfolgen, so daß die Übergänge zwischen Schmelze und wäßriger Lösung fließend werden. Während der Reaktion oder auch im Anschluß daran kann das zugegebene bzw. bei der Reaktion entstandene Wasser abdestilliert werden, um einen bestimmten Wassergehalt einzustellen.

Verschiedentlich wurden auch nichtwässrige Lösungsmittel für die Phenol-Formaldehyd-Reaktion vorgeschlagen (vgl. z.B. US-PS 4097463; US-PS 4113700; US-PS 3485797). Deren Verwendung ist immer dann günstig, wenn in Kombination mit speziellen Katalysatoren, wie z.B. Salzen von zweiwertigen Metallen, Phenol-Novolake mit einem hohen Anteil an ortho-ortho-Verknüpfungen gewünscht werden. Gleichzeitig kann bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels das entstehende Reaktionswasser azeotrop abdestilliert werden, wenn nicht in abgeschlossenen Systemen unter Druck gearbeitet wird. Bei der Resorcin-Formaldehyd-Kondensation wird dieses Verfahren jedoch wegen der im allgemeinen fehlenden Unterscheidbarkeit der ortho- und para-Stellungen nicht angewandt.

Weitere Variationen der Reaktionsbedingungen sind durch die Wahl der Formaldehydkomponente möglich. In den meisten Fällen wird eine wäßrige Formaldehyd-Lösung (Formalin) eingesetzt. Es wird aber auch der Einsatz von Paraformaldehyd oder Trioxan beschrieben (US-PS 3485797; EP-OS 265017). Insbesondere bei Reaktionen, bei denen alle Komponenten vorher gemischt und anschließend unter Druck erhitzt werden, kann der Ersatz von Formalin durch feste Formaldehyd-Modifikationen angebracht sein.

In einigen Fällen (C.A. 103, 23281b; C.A. 93, 73029w) ist die Separation hochmolekularer Produkte aus einphasigen Reaktionsgemischen beschrieben, die eine kontinuierliche oder zumindest semi-kontinuierliche Herstellung ermöglicht.

5 Zur Verminderung des Anteils freier Monomerer im Reaktionsprodukt werden verschiedene Extraktionsverfahren vorgeschlagen (C.A. 98, 108300k; C.A. 98, 35491m).

Bei allen herkömmlichen Herstellungsverfahren bleiben die gebildeten Reaktionsprodukte, mit Ausnahme der sehr hochmolekularen, in homogener Mischung in der Reaktionsphase. Daraus resultiert der Nachteil, daß eine Einflußnahme auf die Molekulargewichtsverteilung nur über das eingesetzte Verhältnis der Reaktanten möglich ist. Die 10 Bildung der verschiedenen Molekülgrößen erfolgt nach statistischen Grundsätzen. Wird das Verhältnis der Phenolkomponente zu Formaldehyd sehr hoch gewählt, erhält man zwar überwiegend niedermolekulare 15 Kondensationsprodukte, diese befinden sich jedoch in einem großen Überschuß des eingesetzten Phenols. Die destillative Entfernung des unsubstituierten einwertigen Phenols ist 20 zwar noch möglich, bei anderen Phenolen (Resorcin) aber scheitert die Destillation an der zu hohen Siedetemperatur. Umgekehrt ergibt ein niedriges Phenol/Formaldehyd- 25 Verhältnis zwar eine weitergehende Abreaktion und damit einen geringeren Restgehalt an Monomeren, es werden aber sehr hochmolekulare Kondensationsprodukte gebildet.

Auch bei den bereits genannten Verfahren unter Einsatz 30 nichtwässriger Lösungsmittel befinden sich die Ausgangskomponenten und die Reaktionsprodukte gemeinsam in einer homogenen Phase, da entweder bei hohen Temperaturen unter Druck gearbeitet wird, oder der Anteil des organischen Lösungsmittels sehr gering ist und nur zum 35 Zweck der azeotropen Wasserentfernung eingesetzt wird.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine Methode zur Herstellung von Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit für die vorgenannten Anwendungen optimalen Molekulargewichten, insbesondere mit niedrigen 5 mittleren Molekulargewichten, ohne die Notwendigkeit des Einsatzes sehr hoher Resorcinüberschüsse verfügbar zu machen. Gleichzeitig sollen die Produkte einen möglichst niedrigen und bei ihrem bestimmungsgemäßen Einsatz nicht mehr störenden Gehalt an freiem Resorcin, vorzugsweise von 10 < 5 Gew.-%, aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß man wasserfreie Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit niedrigen mittleren Molekulargewichten überraschenderweise dadurch erhalten 15 kann, daß man die Umsetzung der Ausgangskomponenten in Gegenwart eines sauren Katalysators unter fortwährendem destillativem, azeotropem Auskreisen des Kondensationswassers und des gegebenenfalls über die Reaktanten eingebrachten Wassers in einem unpolaren, 20 nichtwäßrigen, inerten Lösungsmittel durchführt, in welchem Resorcin gut löslich ist und die gebildeten Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte schlecht löslich sind und die letzteren außerdem spezifisch schwerer als das Lösungsmittel bzw. die Reaktantenlösung sind, so daß sich 25 in dem Reaktionsgemisch zwei Phasen bilden können. Die gebildeten Kondensationsprodukte setzen sich aufgrund ihres höheren spezifischen Gewichtes am Boden des Reaktors ab, wo sie durch Extraktion mittels Durchleiten von aus der Azeotropdestillation rückzuführendem wasserfreiem 30 Lösungsmittel von gegebenenfalls noch in ihnen enthaltenen Ausgangskomponenten befreit und diskontinuierlich oder kontinuierlich isoliert werden können.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur 35 Herstellung von wasserfreien Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit niedrigen mittleren

Molekulargewichten durch Kondensation von Resorcin mit Formaldehyd oder einem Formaldehydderivat in einem Reaktor, vorzugsweise einem Rührreaktor, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines sauren Katalysators und eines

5 Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem unpolaren, nichtwäßrigen, inerten und mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittel durchgeführt wird, in welchem Resorcin gut löslich ist, das Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt aber schwer löslich und

10 spezifisch schwerer als das Lösungsmittel bzw. die Reaktantenlösung ist, so daß sich zwei Phasen bilden können, das Lösungsmittel bei oder etwas oberhalb der erforderlichen Kondensationstemperatur mit Wasser azeotrop destillierbar ist und der Siedepunkt des Azeotrops

15 unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt, das bei der Umsetzung der Reaktanten entstehende Wasser durch azeotrope Destillation fortlaufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt und das in der unteren Phase resultierende Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt diskontinuierlich

20 oder kontinuierlich dem unteren Teil des Reaktors entnommen und gegebenenfalls durch nachfolgende weitere Lösungsmittelextraktion von störenden Resorcinanteilen befreit wird.

25 Bevorzugt wird das aus dem Reaktionsgemisch durch azeotrope Destillation entfernte Lösungsmittel/Wassergemisch getrennt, z.B. in einem Wasserabscheider, und das so abgetrennte Lösungsmittel wird dann durch Einspeisen in das sich bei der Kondensationstemperatur als flüssige untere

30 Phase am Reaktorboden ansammelnde Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt unter Extraktion desselben von gegebenenfalls darin enthaltenen Resorcinanteilen in die darüber befindliche Phase der Reaktantenlösung zurückführt.

35 Durch das fortwährende Auskreisen des entstehenden Reaktionswassers und des gegebenenfalls durch die

Reaktanten eingebrachten Wassers wird der Wassergehalt im Reaktionssystem möglichst niedrig gehalten, was für die Bildung niedrigmolekularer Kondensationsprodukte wichtig ist.

5

Als Lösungsmittel werden erfindungsgemäß vorzugsweise unpolare, inerte organische, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von insbesondere 100 bis 200°C verwendet, die mit Wasser ein 10 azeotropes Gemisch bilden können, dessen Siedepunkt unterhalb dem des Lösungsmittels liegt und der Siedepunkt des Lösungsmittels bei oder oberhalb der zumindest erforderlichen Kondensationstemperatur des Reaktantengemisches liegt. Bevorzugte Lösungsmittel sind 15 Aromaten, vorzugsweise Alkyaromaten mit im allgemeinen 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Alkylgruppen am Aromaten, wobei die Gesamtkohlenstoffzahl dieser Alkylgruppen 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 beträgt. Beispiele hierfür sind Toluol, Xylol und 1-Methylnaphthalin, wobei die beiden 20 ersten besonders bevorzugt sind. Grundsätzlich einsetzbar als Lösungsmittel sind auch langkettige Alkohole, Ester, Ether und Ketone mit Gesamtkohlenstoffzahlen von mindestens 8, vorzugsweise von mindestens 10, sofern für diese 25 Lösungsmittel die vorstehenden Bedingungen erfüllt sind. Gegebenenfalls können auch entsprechende Lösungsmittelgemische zum Einsatz kommen.

Die Durchführung der erfindungsgemäßen Kondensationsreaktion kann z.B. in einem heizbaren 30 Rührreaktor erfolgen, der mit einem Rückflußkühler mit Wasserabscheider ausgerüstet ist und im Reaktorboden eine Zulaufvorrichtung für das aus dem Wasserabscheider, vorzugsweise im Kreislauf in das Reaktionsgemisch 35 rückzuführende Lösungsmittel sowie eine Entnahmeverrichtung für das resultierende Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt sowie ferner Zulauf- bzw. Dosiervorrichtungen für das Lösungsmittel, die Reaktanten und den Katalysator besitzt.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante werden in dem Reaktor eine Teilmenge des Resorcins und eine aliquote Teilmenge des Katalysators in dem bei der erforderlichen Kondensationstemperatur am Rückfluß siedenden erfindungsgemäßen Lösungsmittel oder einer Teilmenge des Lösungsmittels vorgelegt, so daß die Resorcinkonzentration in dem Lösungsmittel vorzugsweise 10 bis 300 g/l, insbesondere 50 bis 250 g/l, beträgt. In dieses Reaktionsmedium werden sodann die Reaktanten Resorcin und Formaldehyd bzw. Formaldehydderivat sowie der Katalysator und gegebenenfalls das restliche Lösungsmittel gleichzeitig unter Rühren in einem der angestrebten Zusammensetzung des Kondensationsproduktes entsprechenden Molverhältnis unter fortlaufender azeotroper destillativer Auskreisung des Reaktionswassers eindosiert, der Rücklauf des Lösungsmittels aus dem Wasserabscheider über den Bodenzulauf des Reaktors unter guter Durchmischung mit dem als untere flüssige Phase entstandenen Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt in das Reaktionsgemisch zurückgeführt, das resultierende Kondensationsprodukt diskontinuierlich oder kontinuierlich über den Bodenablauf des Reaktors entnommen. Gegebenenfalls kann das Kondensationsprodukt anschließend in geschmolzenem Zustand noch weiter mit Lösungsmittel extrahiert und frei von störenden Resorcinanteilen erhalten werden.

Als saure Katalyatoren eignen sich vorzugsweise Verbindungen aus der Reihe aromatischer oder aliphatischer einwertiger oder mehrwertiger Carbonsäuren mit bis zu 24 C-Atomen, aromatischer oder aliphatischer einwertiger oder mehrwertiger Sulfonsäuren mit bis zu 26 C-Atomen oder üblicher anorganischer Säuren sowie entsprechende Gemische. Die Säurekonzentration in dem erfindungsgemäßen Reaktionsgemisch beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 % Säureäquivalente, insbesondere 0,05 bis 0,2 % Säureäquivalente, bezogen auf Resorcin.

Die Formaldehydkomponente kann dem Reaktantengemisch vorzugsweise als wässrige Formaldehydlösung (Formalin),

als feste Formaldehydmodifikation, wie z.B. Paraformaldehyd und Trioxan, sowie als Acetal des Formaldehyds zugegeben werden. Besonders bevorzugt sind wäßrige Formaldehydlösungen. Auch die festen 5 Formaldehydmodifikationen können in gelöster Form, vorzugsweise in dem erfindungsgemäßen Lösungsmittel gelöst, eingesetzt werden.

Die Zugabe des Resorcins kann in fester Form, als Schmelze 10 oder als Lösung in dem erfindungsgemäß verwendeten Lösungsmittel erfolgen. Zusammen mit dem zugetropften Resorcin oder bereits mit der Vorlage wird dem Reaktionsgemisch Katalysator in der oben bezeichneten Art und Menge zugeführt. Das Molverhältnis von 15 Formaldehydkomponente zu Resorcin kann bei der Zugabe vorzugsweise 0,2 bis 0,7, insbesondere 0,4 bis 0,6, betragen. Die Geschwindigkeit der Zugabe wird vorzugsweise so eingestellt, daß die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches nicht mehr als 5°C, insbesondere nicht 20 mehr als 2°C, unterhalb der des wasserfreien Systems liegt. Die Menge des Rücklauflösungsmittels wird so eingestellt, daß pro kg gebildetes Kondensationsprodukt vorzugsweise 5 bis 30 Liter, insbesondere 10 bis 20 Liter, erfindungsgemäßes Lösungsmittel im Destillationskreislauf 25 geführt werden.

Erfindungsgemäß hergestellte Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte eignen sich z.B. in Kombination mit formaldehydabspaltenden Verbindungen insbesondere in 30 vulkanisierbaren und Festigkeitsträger auf Textilfaser- oder Stahlcordbasis enthaltenden Kautschukmischungen zur Haftverbesserung zwischen Gummi und Textil- bzw. Stahlcord in den Vulkanisaten. Durch den, vergleichsweise zu freiem Resorcin, niedrigen Dampfdruck erfindungsgemäß 35 hergestellter Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit niedrigen mittleren Molekulargewichten wird die

Abluftbelastung durch toxische Substanzen, wie sie bekanntlich bei der Verwendung von freiem Resorcin durch die erforderlichen hohen Verarbeitungstemperaturen bei der Herstellung vulkanisierbarer Kautschukmischungen auftritt, 5 unerwartet stark verringert. Dies zeigt sich insbesondere bei der Verwendung erfindungsgemäß hergestellter Kondensationsprodukte zur Herstellung vulkanisierbarer Kautschukmischungen und deren Verarbeitung mit den genannten Festigkeitsträgern und deren Vulkanisation zu 10 technischen Gummiartikeln, wie z.B. Fahrzeugreifen, Förderbändern, Treibriemen und Schläuchen. Besonders bevorzugt sind dabei diejenigen erfindungsgemäß hergestellten Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die frei sind von störenden Mengen an monomerem Resorcin. 15

Das erfindungsgemäß erzielbare niedrige mittlere Molekulargewicht der Kondensationsprodukte garantiert gleichzeitig ein hohes Maß an Vernetzungsfähigkeit und Reaktivität mit Härtern bzw. Fremdvernetzungskomponenten in 20 den vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

Das niedrige mittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäß erhältlichen Kondensationsprodukte ist nicht kritisch und ist im oligomeren Bereich variabel. Vorzugsweise liegt das 25 Molekulargewicht jedoch im niederen Bereich von ca. 232 bis 478 g/mol (Massenmittel), insbesondere von 280 bis 420 g/mol.

Erfindungsgemäß hergestellte Resorcin-Formaldehyd- 30 Kondensationsprodukte mit niedrigem mittleren Molekulargewicht lassen sich ferner, insbesondere zusammen mit Härtern, vorzugsweise z.B. mit solchen Härtern, die Formaldehyd verfügbar machen können, vorteilhaft zur Herstellung von wasserfestem Holzleim sowie von 35 Textilimprägniermitteln verwenden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

5

In einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler mit Wasserabscheider versehenen heizbaren 2 l Reaktionsgefäß, welches im Gefäßboden eine Zulaufleitung aus dem Lösungsmittelüberlauf des Wasserabscheiders sowie außerdem 10 eine Bodenentnahmleitung für das Kondensationsprodukt enthält, werden 1 l Toluol, 200 g Resorcin und 0,35 g Toluol-4-sulfonsäure vorgelegt und das Gemisch zum Sieden erhitzt. Unter intensivem Rühren werden in dieses ständig am Rückfluß erhitzte Reaktionsmedium gleichzeitig 289 g 15 geschmolzenes Resorcin, dem 0,1 Mol-% Toluol-4-sulfonsäure zugesetzt wurden, und 250 ml einer 20 gew.-%igen Lösung von Trioxan in Toluol getropft. Das entstehende Reaktionswasser wird mit Toluol azeotrop abdestilliert, im Rückflußkühler kondensiert und im Wasserabscheider abgetrennt. Das Toluol 20 wird aus dem Wasserabscheider über die Zulaufleitung im Boden des Reaktionsgefäßes kontinuierlich im Kreislauf unter guter Vermischung mit dem Reaktionsprodukt am Gefäßboden in das Reaktionsgemisch zurückgeführt. Die Zutropfgeschwindigkeit der Reaktanten wird vorzugsweise so gehalten, daß sich in dem Reaktionsgemisch die 25 Siedetemperatur des Toluol/Wasser-Azeotrops einstellt. Bei geringerer Belastung des Systems mit Reaktionswasser steigt die Siedetemperatur der Mischung in Richtung auf die Siedetemperatur der Resorcin/Toluol-Lösung an. Es werden 30 insgesamt 218 g wasserfreies Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt erhalten (Ausbeute: 40,5 %), das in gewissen Zeitabständen portionsweise über die Bodenentnahmleitung des Reaktionsgefäßes als Schmelze abgetrennt wird. Die Analyse des Kondensationsproduktes ergibt folgendes Ergebnis: Aufgrund der iodometrischen 35 Bestimmung der gegenüber Formaldehyd reaktiven o- und

p-Stellungen pro Masseneinheit des Kondensationsproduktes lässt sich ein mittleres Molekulargewicht (Massenmittel) von 287 g/mol errechnen. Der Schmelzbereich des Produktes nach DIN 53181 beträgt 40 bis 60°C. Der Gehalt an freiem Resorcin in dem Kondensationsprodukt wird durch nachfolgende weitere Extraktion der Produktschmelze mit Toluol auf einen Wert von kleiner als 3 Gew.-% gebracht.

Beispiel 2

10

Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 1 l Toluol, 50 g Resorcin und 0,26 g Toluol-4-sulfonsäure vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Diesem Reaktionsmedium werden sodann analog Beispiel 1 gleichzeitig 100 g geschmolzenes Resorcin, das 0,1 Mol-% Toluol-4-sulfonsäure enthält, und 53 g einer 30 gew.-%igen wässrigen Formaldehydlösung zugetropft. Das mit der Formaldehydlösung eingetragene Wasser wird zusammen mit dem Reaktionswasser azeotrop destilliert und ausgeküsst. Es werden 73 g wasserfreies Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt erhalten (Ausbeute : 44 %). Das mittlere Molekulargewicht des Kondensationsproduktes beträgt 342 g/mol und der Schmelzbereich beträgt 80 bis 113°C. Der Gehalt an freiem Resorcin in dem Kondensationsprodukt wird durch nachfolgende weitere Extraktion der Produktschmelze mit Toluol auf einen Wert von kleiner als 3 Gew.-% gebracht.

Beispiel 3

30 Analog dem Beispiel 2 werden 1 l o-Xylol, 50 g Resorcin und 0,19 g Oxalsäure zum Sieden erhitzt. Nach gleichzeitiger Zudosierung von 185 g geschmolzenem Resorcin, das 0,1 Mol-% Oxalsäure enthält, und 80 g einer 30 gew.-%igen wässrigen Formaldehydlösung analog Beispiel 2 werden 117 g
35 wasserfreies Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt

(Ausbeute = 45,2 %) mit einem mittleren Molekulargewicht von 305 g/mol und einem Schmelzbereich von 93 bis 118°C erhalten. Der Gehalt an freiem Resorcin in dem Kondensationsprodukt wird durch nachfolgende weitere

5 Extraktion der Produktschmelze mit o-Xylol auf einen Wert von kleiner als 3 Gew.-% gebracht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit niedrigen mittleren Molekulargewichten durch Kondensation von Resorcin mit Formaldehyd oder einem Formaldehydderivat in einem Reaktor bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines sauren Katalysators und eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem unpolaren, nichtwässrigen, inerten und mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittel durchgeführt wird, in welchem Resorcin gut löslich ist, das Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt aber schwer löslich und spezifisch schwerer als das Lösungsmittel bzw. die Reaktantenlösung ist, so daß sich zwei Phasen bilden können, das Lösungsmittel bei oder etwas 10 oberhalb der erforderlichen Kondensationstemperatur mit Wasser azeotrop destillierbar ist und der Siedepunkt des Azeotrops unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt, das bei der Umsetzung der Reaktanten entstehende Wasser durch azeotrope 15 Destillation fortlaufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt, und das in der unteren Phase resultierende Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt diskontinuierlich oder kontinuierlich dem unteren Teil des Reaktors entnommen und gegebenenfalls durch 20 nachfolgende weitere Lösungsmittlextraktion von störenden Resorcinanteilen befreit wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel einen Siedepunkt bei Normaldruck von 25 100 bis 200°C aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch 30 gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel ein Aromat oder Alkylaromat, vorzugsweise Toluol oder Xylol, eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als saurer Katalysator eine Verbindung aus der Reihe einwertige oder mehrwertige aromatische oder aliphatische Carbonsäuren mit bis zu 24 C-Atomen, aromatische oder aliphatische Sulfonsäuren mit bis zu 26 C-Atomen oder übliche anorganische Säuren oder entsprechende Gemische verwendet werden.

5

10 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an saurem Katalysator 0,01 bis 1 % Säureäquivalente, insbesondere 0,05 bis 0,2 % Säureäquivalente, bezogen auf Resorcin, beträgt.

15

20 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß, nachdem eine Teilmenge des Resorcin und des Katalysators in dem am Rückfluß siedenden Lösungsmittel vorgelegt wurden, so daß die Resorcinkonzentration in dem Lösungsmittel 10 bis 300 g/l, insbesondere 50 bis 250 g/l, beträgt, die Reaktanten Resorcin und Formaldehyd bzw. Formaldehydderivat sowie der Katalysator dann gleichzeitig in einem der angestrebten Zusammensetzung des Kondensationsproduktes entsprechenden Molverhältnis dem Reaktionsmedium unter fortlaufender azeotroper destillativer Auskreisung des Reaktionswassers zudosiert werden.

25

30 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausgangsformaldehyd als wäßrige Lösung, als Paraformaldehyd, Trioxan oder Formaldehydacet al eingesetzt wird.

35 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gleichzeitige Zugabe

der Reaktanten Formaldehyd bzw. Formaldehydderivat und Resorcin im Molverhältnis von 0,2 bis 0 erfolgt..

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Reaktionsgemisch durch azeotrope Destillation entfernte Lösungsmittel/Wassergemisch getrennt wird und das abgetrennte Lösungsmittel durch Einspeisen in das sich bei der Kondensationstemperatur als flüssige untere 10 Phase am Reaktorboden ansammelnde Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt unter Extraktion desselben von gegebenenfalls darin enthaltenen Resorcianteilen in die darüber befindliche Phase der Reaktantenlösung zurückgeführt wird.
- 15 10. Wasserfreie Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit niedrigen mittleren Molekulargewichten, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.
- 20 11. Verwendung der wasserfreien Resorcin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit niedrigen mittleren Molekulargewichten nach Anspruch 10 bzw. hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Haftungspromotor in vulkanisierbaren 25 Kautschukmischungen mit Festigkeitsträgern auf Stahlcord- oder Textilfaserbasis, zur Herstellung von wasserfestem Holzleim und zur Herstellung von Textilimprägnierungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP90/02322

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. 5: C08G 8/22

II. FIELDS SEARCHED

Classification System	Minimum Documentation Searched 7	
	Classification Symbols	
Int. Cl. 5	C08G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched 8		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, 11 with indication, where appropriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13
Y	Chemical Patents Index, Documentation Abstracts Journal, Section A, Plastics, Polymers Derwent Publications Ltd, London (GB) AN-88 320165/45 & JP, A, 63238118 (MATSUSHITA ELEC WORKS) 4 October 1988, see abstract	1
Y	WPIL File Supplier, Derwent Publications Ltd London (GB) AN-82 86768E & JP, A, 57143316 (SUMITOMO CHEMICALS) 4 September 1982, see abstract	1

* Special categories of cited documents: 10

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
22 April 1991 (22.04.91)	11 June 1991 (11.06.91)
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/02322

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl ⁵ C 08 G 8/22		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 08 G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	Chemical Patents Index, Documentation Abstracts Journal, Section A, Plastics, Polymers Derwent Publications Ltd, London (GB) AN-88 320165/45 & JP, A, 63238118 (MATSUSHITA ELEC WORKS) 4. Oktober 1988, siehe die Zusammenfassung	1
Y	WPIL File Supplier, Derwent Publications Ltd London (GB) AN-82 86768E & JP, A, 57143316 (SUMITOMO CHEMICALS) 4. September 1982, siehe die Zusammenfassung	1

<p>* Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. April 1991		11. 06. 91
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevoilächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		M. PEIS